

И. Г. СИМАНОВА, Т. В. БЕЛОУСОВА, В. Н. БУРКОВА

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОГО, ЭЛЕМЕНТНОГО И ТЕРМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ СОСТАВА ОЗЕРНЫХ ОСАДКОВ

Накопленная к настоящему времени информация позволяет считать, что условия fossilization органического вещества (ОВ) являются определяющими для формирования пород с высоким нефтематеринским потенциалом [1, 2]. Однако в литературе сформулированы только общие представления о направленности количественных и качественных изменений в составе ОВ на стадии диагенеза, охарактеризованные морфологическими и химическими данными [3, 4], тогда как факторы, влияющие на скорость течения процесса преобразования ОВ на данном этапе, практически не конкретизированы [5].

Задача описываемого исследования заключалась в выяснении характера связи ОВ и минерального вещества (МВ) осадков на ранних стадиях диагенеза для различных условий fossilization (от резко-восстановительных до слабоокислительных).

Для этих целей использовали комплекс методов — элементный, рентгеноструктурный (РСА) и термический анализ, которые позволяют определять общее содержание ОВ, а также качественный и количественный состав МВ и рассчитывать величину эффективной энергии активации (E) процесса потери массы при термогравиметрическом анализе образцов.

В качестве объектов исследования использовали современные озерные осадки, которые различались минеральным составом отложений и окислительно-восстановительной обстановкой среды осадкообразования. Осадки оз. Карачи (Новосибирская обл.), преимущественно пелитовой размерности, накапливались в условиях сильного сероводородного заражения. Основными поставщиками ОВ служили планктонные организмы (синезеленые водоросли) и рачки *Artemia salina*. Осадки оз. Кирек, пелитовой размерности в центральной части озера и алевро-пелитовой в прибрежной, накапливались в слабоокислительной обстановке. Органическое вещество формировалось при участии высших наземных и водных растений. Все образцы отобраны по глубине осадочной колонки до минерального дна. Подробная характеристика объектов исследования приведена в работе [6].

Содержание ОВ в осадках определяли после соответствующей подготовки пробы по стандартной методике [7] на элементном анализаторе фирмы "Carla Erba", рассчитывая ОВ посредством введения поправочного коэффициента по $C_{ор}$, который для данных объектов равен 1,24 [1]; содержание липидного ОВ определяли после экстракции исходных осадков по методике [8] (табл. 1).

РСА проводили на дифрактометре ДРОН-3 методом порошка и ориентированных препаратов [9, 10] при различных условиях подготовки пробы: обработка H_2O_2 для удаления ОВ, прокаливание образ-

Результаты термического и элементного анализа осадков озер Карачи и Кирек

Опыт*, глубина осадочной колонки	Элементный анализ: содержание на сухой осадок, %			Термический анализ			
	С _{лип}	С _{нов}	ОВ	Интервал температур, °С	Потеря массы, %	Энергия активации E, ккал/моль	Общая потеря массы, %
Оз. Карачи				40—68	2,5	11	
Опыт 1, гл. 70—120 см	0,23	1,9	2,55	442—502	4,5	29	27,5
Опыт 2, гл. 70—120 см	0,23	1,9	2,55	38—93	5,0	8	26,0
Опыт 3, глубина, см:							
3,0—10	0,22	3,7	4,96	95—252	10,0	12	34,5
То же				500—545	4,0	26	
11—20	0,26	4,0	5,36	58—210	16,5	12	36,0
То же				580—719	7,0	65	
21—70	0,24	3,7	4,96	60—210	17,5	12	36,5
То же				560—685	6,5	72	
71—120	0,23	1,9	2,55	110—210	13,5	9	34,5
То же				560—630	8,0	95	
Опыт 4, гл. 70—120 см	0,23	1,9	2,55	40—90	5,6	11	25,5
То же				388—550	2,5	29	
Оз. Кирек (центральная часть)							
Опыт 1, гл. 50—100 см	1,23	21,1	26,38	42—92	11,5	8	26,38
То же				400—700	45,0	79	
Опыт 2, гл. 50—100 см	1,23	21,1	26,38	160—230	5,0	—	33,0
То же				440—490	13,0	—	
„				700—790	7,0	—	
Оз. Кирек (прибрежная часть)							
Опыт 1, глубина, см:							
150—200	0,55	11,1	13,88	210—298	15,5	11	100,0
То же				700—818	58,5	60	
250—350	0,63	6,2	7,75	120—200	8,0	6	100,0
То же				680—830	—	54	

* Опыты описаны в статье.

цов при 600 °С, насыщение образцов этиленгликолем для идентификации глинистых минералов группы монтмориллонита.

Термические исследования образцов проводили на дериватографе типа MOM (Венгрия). Условия съемки: скорость подъема температуры 5 °С/мин в интервале температур от 20 до 1000 °С, последовательный анализ в инертной и воздушной среде. В инертной среде изучали процесс термораспада ОВ, в воздушной среде определяли минеральный состав осадков.

Сложный состав осадков (минералы различных классов, различные формы ОВ — липидная, фрамбоидная, геопалимерная) сильно усложняет интерпретацию дериватограмм из-за наложения процессов термораспада собственно ОВ и МВ. Для правильного отнесения соответствующих пиков на термограммах опыты проводили с высушенными до постоянной массы и измельченными до порошкообразного состояния образцами осадков в описанной ниже последовательности. Опыт 1. Исходные осадки озер Карачи и Кирек.

Опыт 2. Образцы осадков озер Карачи и Кирек, обработанные Н₂О₂ для удаления ОВ.

Опыт 3. Образцы осадков, обработанные HCl и не отмытые от продуктов разложения карбонатов.

Опыт 4. Образцы осадков, обработанные HCl и отмытые водой от продуктов разложения карбонатов.

Опыт 5. Дебитуминизированные осадки, обработанные HCl и отмытые водой от продуктов разложения карбонатов.

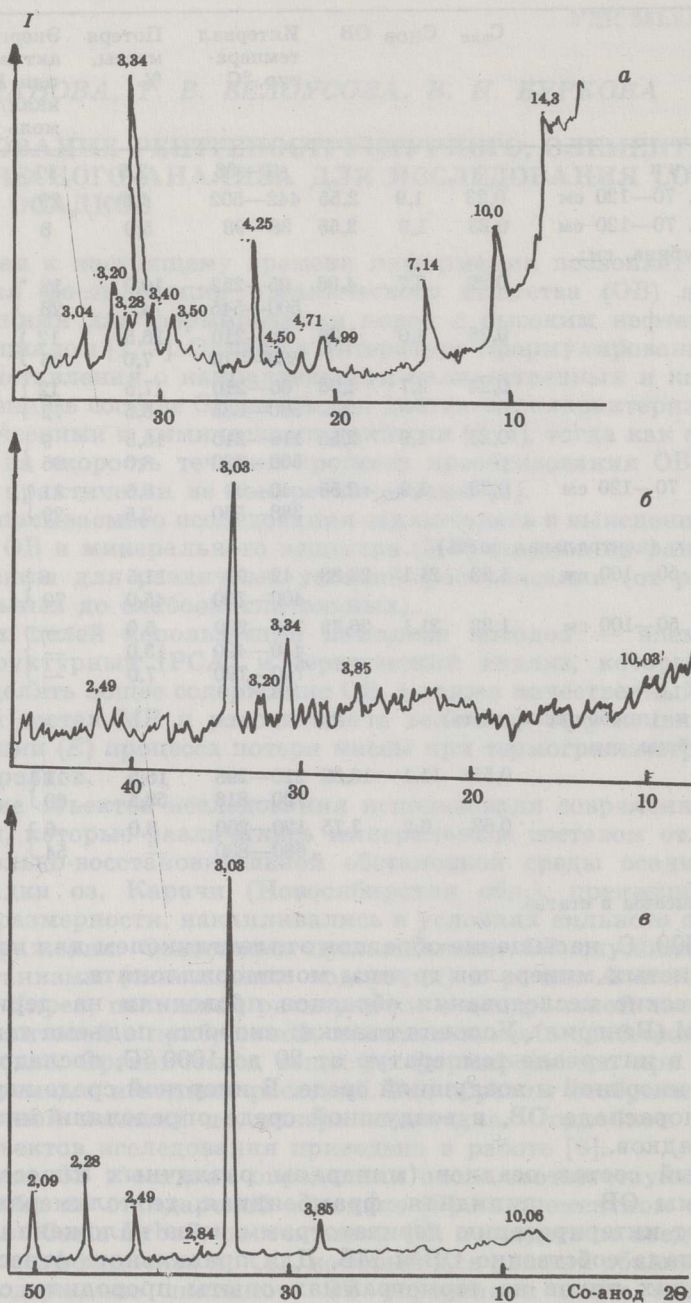


Рис. 1

Дифрактограммы осадков: а — оз. Карачи (глубина колонки 30—70 см); б, в — оз. Кирек (б — центральная часть, гл. 100—150 см; в — прибрежная часть, гл. 50—100 см)

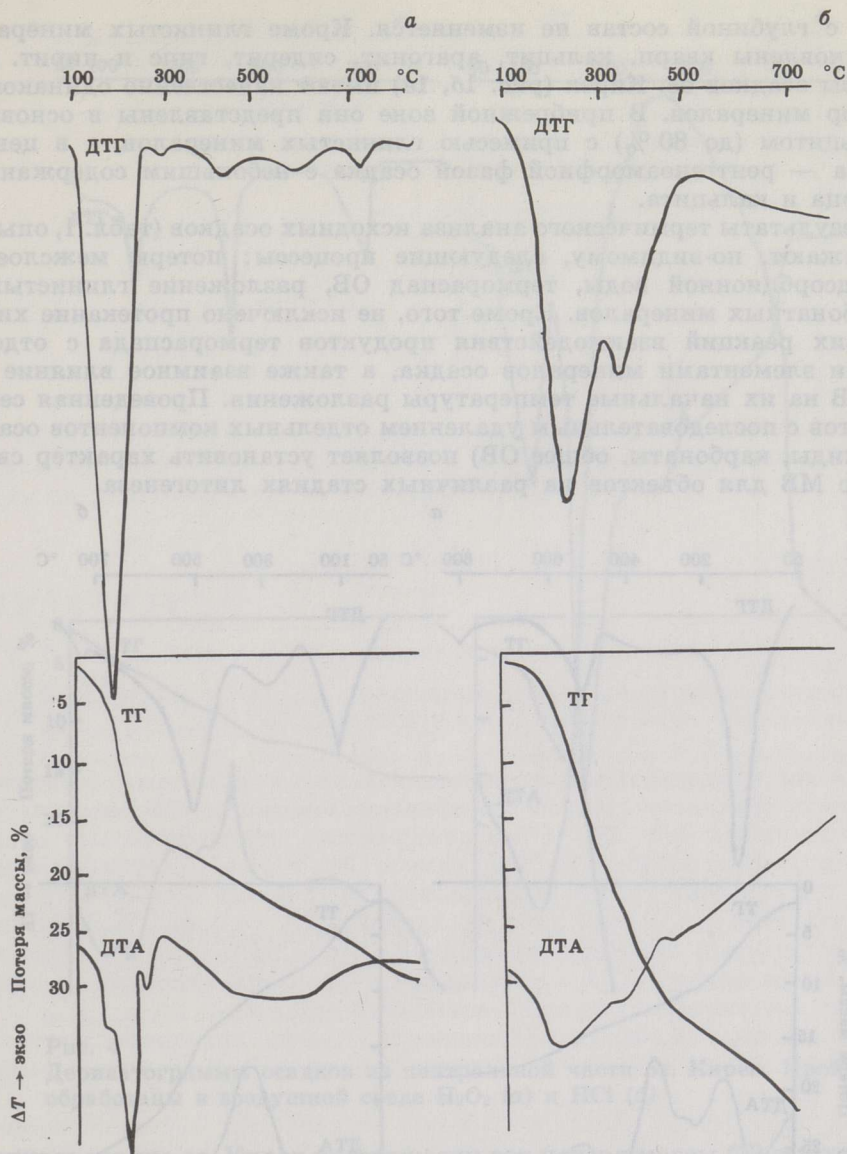


Рис. 2
Дериватограммы осадков из оз. Карачи (а) и центральной части оз. Кирек (б). Пробы обработаны HCl в инертной среде

Значения эффективной энергии активации процесса потери массы рассчитывали по методу [11], используя уравнение Аррениуса:

$$k = A \cdot e^{-E/RT},$$

где E — энергия активации, A — константа реакции, T — абсолютная температура (шкала Кельвина).

Для сравнения при термическом анализе использовали образцы древних пород с высоким нефтематеринским потенциалом — оленекский богхед и новодмитровские горючие сланцы (ГС).

Минеральную часть осадков оз. Карачи (рис. 1а) составляют следующие компоненты, %: хлорит 18—23, гидрослюда 57—66, каолинит 4—17, смешанослойная гидрослюда-монтмориллонит 6—8, при-

чем с глубиной состав не изменяется. Кроме глинистых минералов установлены кварц, кальцит, арагонит, сидерит, гипс и пирит. Все пробы осадков оз. Кирек (рис. 1б, 1в) имеют качественно одинаковый набор минералов. В прибрежной зоне они представлены в основном кальцитом (до 80 %) с примесью глинистых минералов, а в центре озера — рентгеноаморфной фазой осадка с небольшим содержанием кварца и кальцита.

Результаты термического анализа исходных осадков (табл. 1, опыт 1) отражают, по-видимому, следующие процессы: потерю межслоевой и адсорбционной воды, термораспад ОВ, разложение глинистых и карбонатных минералов. Кроме того, не исключено протекание химических реакций взаимодействия продуктов термораспада с отдельными элементами минералов осадка, а также взаимное влияние ОВ и МВ на их начальные температуры разложения. Проведенная серия опытов с последовательным удалением отдельных компонентов осадка (липиды, карбонаты, общее ОВ) позволяет установить характер связи ОВ с МВ для объектов на различных стадиях литогенеза.

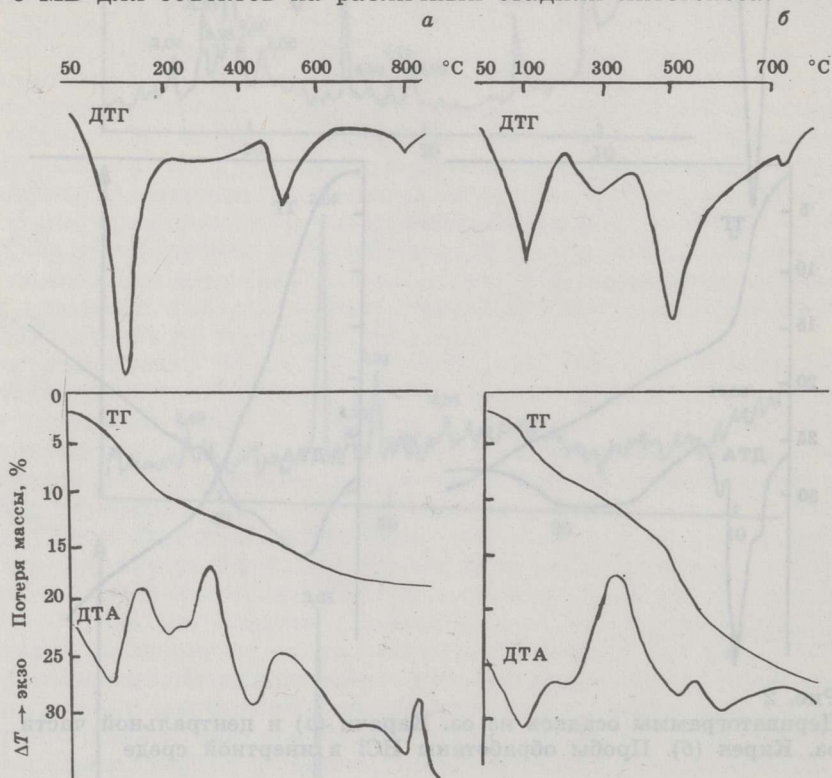


Рис. 3

Дериватограммы осадков из оз. Карачи. Пробы обработаны в воздушной среде H_2O_2 и HCl (а) и H_2O_2 (б)

После удаления карбонатов основная потеря массы приурочена к низкотемпературной области для всех осадков, кроме отобранных из прибрежной части оз. Кирек (табл. 1). Хорошо выраженные эндомаксимумы на кривой ДТГ, по-видимому, соответствуют потере адсорбционной и кристаллогидратной воды (первый эндозффект на рис. 2) и термораспаду ОВ (второй эндозффект). В присутствии карбонатов (прибрежная зона обоих озер) в низкотемпературной области на кривой ТГ наблюдается незначительная потеря массы (2,5 %), соответствующая, вероятно, потере лишь адсорбционной воды. Для карбо-

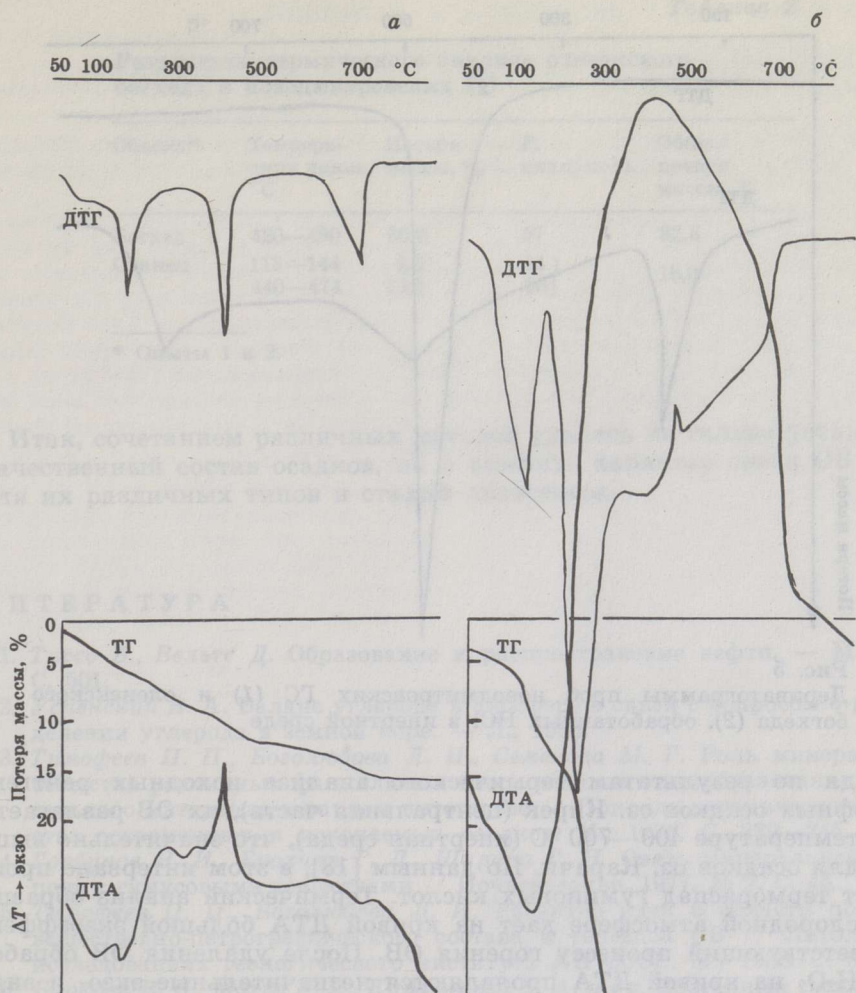


Рис. 4

Дериватограммы осадков из центральной части оз. Кирек. Пробы обработаны в воздушной среде H_2O_2 (а) и HCl (б)

натного осадка оз. Кирек практически вся потеря массы ОВ приходится на область температур $680\text{--}820^\circ\text{C}$. По данным ДТА, разложение кальцита в этом образце наблюдается в интервале температур $720\text{--}950^\circ\text{C}$. Вероятно, снижение температуры разложения карбонатов происходит за счет высокого содержания ОВ амикагинового типа. Этот эффект еще более выражен в присутствии ОВ алинового типа осадка оз. Карачи — разложение карбонатов (по данным ДТА и ДТГ) происходит со сдвигом в низкотемпературную область на $300\text{--}350^\circ\text{C}$.

Термораспад ОВ исходных осадков оз. Карачи находится в области разложения глинистых минералов. Качественная картина кривых ДТГ (инертная атмосфера) после обработки образцов H_2O_2 остается без изменений, но потеря массы уменьшается еще на 2,5%. Таким образом, разница в потере массы исходного и обработанного H_2O_2 осадка соответствует количеству связанного ОВ, что совпадает с данными элементного анализа по содержанию $\text{C}_{\text{орг}}$. После удаления карбонатов и обработки образца H_2O_2 , ДТА в кислородной атмосфере имеет характерный набор экзо- и эндозффектов, соответствующих разложению типичной глинистой породы (рис. 3).

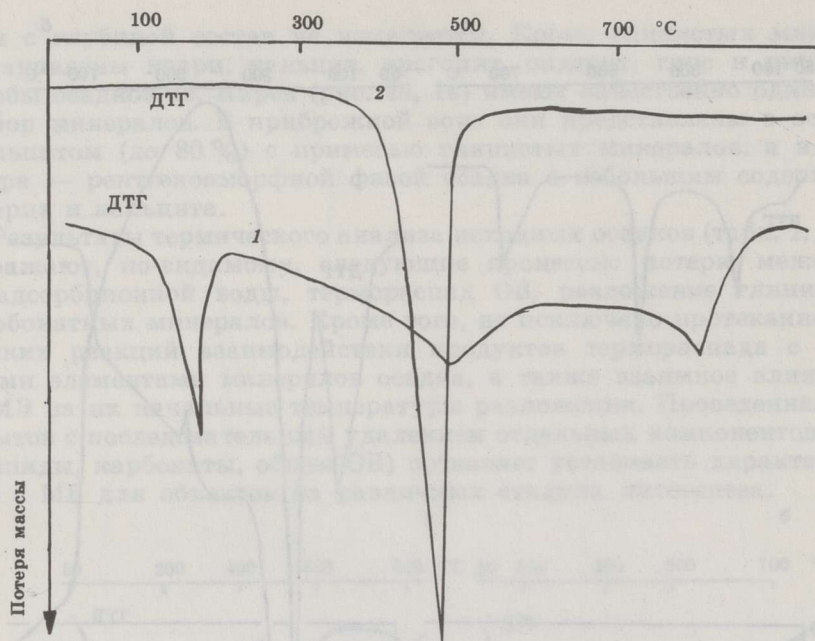


Рис. 5
 Дериватограммы проб новодмитровских ГС (1) и оленекского богхеда (2), обработанных HCl в инертной среде

Судя по результатам термического анализа исходных рентгено-аморфных осадков оз. Кирек (центральная часть), их ОВ разлагается при температуре $400\text{--}700\text{ }^\circ\text{C}$ (инертная среда), что значительно выше, чем для осадков оз. Карачи. По данным [13], в этом интервале происходит термораспад гуминовых кислот. Термический анализ образцов в кислородной атмосфере дает на кривой ДТА большой экзоэффект, соответствующий процессу горения ОВ. После удаления ОВ обработкой H_2O_2 на кривой ДТА проявляются незначительные экзо- и эндоэффекты разложения примесей минералов (рис. 4).

Расчитанные значения эффективной энергии активации процесса потери массы для осадков оз. Карачи с увеличением глубины захоронения остаются низкими, что отвечает процессам десорбции ОВ ($E = 11$ ккал/моль). После обработки осадков HCl значения эффективной энергии активации процесса потери массы резко возрастают (с 26 до 95 ккал/моль с глубиной), что соответствует разрыву химических связей [1]. Известно, что кислотная обработка глинистых минералов увеличивает их каталитическую активность [12], и это приводит к образованию геополимера в процессе самого эксперимента. Высокие значения эффективной энергии активации процесса потери массы, характеризующие разрыв химических связей (разложение гуминовых кислот), получены при термическом анализе осадков центральной зоны оз. Кирек.

Для сравнения рассчитаны значения энергии активации процесса потери массы для образцов однотипного ОВ древних пород новодмитровских ГС и оленекского богхеда (табл. 2). Эти расчеты свидетельствуют о наличии химической связи в типичном геополимере — оленекском богхеде и адсорбционной связи ОВ в новодмитровских ГС. Лабораторное моделирование катагенетического преобразования ОВ, проведенное на данных объектах Е. А. Глебовской, подтверждает термодесорбцию ОВ новодмитровских ГС и термораспад керогена (разрыв химических связей) оленекского богхеда [14] (рис. 5).

Результаты термического анализа оленекского богхеда и новодмитровских ГС

Объект*	Температура пиков, °С	Потеря массы, %	Е, ккал/моль	Общая потеря массы, %
Богхед	420—480	66,0	57	82,5
Сланец	113—144	2,5	14	18,0
	440—474	13,5	36	

* Опыты 1 и 2.

Итак, сочетанием различных методов удалось не только установить качественный состав осадков, но и выявить характер связи ОВ с МВ для их различных типов и стадий литогенеза.

ЛИТЕРАТУРА

1. Тиссо Б., Вельге Д. Образование и распространение нефти. — М., 1981. С. 501.
2. Успенский В. А. Баланс углерода в биосфере в связи с вопросом о распределении углерода в земной коре. — Л., 1956.
3. Тимофеев П. П., Боголюбова Л. И., Семенова М. Г. Роль минерального вещества различных фациальных типов осадков в преобразовании растительного материала в раннем литогенезе // Природа органического вещества современных и ископаемых осадков. М., 1973. С. 239—245.
4. Горбунов Н. И., Ерохина Г. Л., Щурина Г. Н. Связь минеральной части почв с гумусовыми веществами // Почвоведение. 1977. № 7. С. 45.
5. Тимофеев П. П., Боголюбова Л. И. Развитие идей в области познания вещественно-петрографического состава и генезиса ОВ // Литология в исследованиях геологического института АН СССР. М., 1980. С. 95—110.
6. Буркова В. Н., Матис Е. Я., Кураколова Е. А. и др. Изотопный состав углерода органического вещества современных озерных осадков и древних пород Западной Сибири // Горючие сланцы. 1986. Т. 3, № 3. С. 234—247.
7. Климова В. А. Основные микрометоды анализа органических соединений. — М., 1975.
8. Матис Е. Я. и др. Методика получения липидного концентрата из пелоидов // Вопр. курортологии и физиотерапии. 1985. № 2. С. 63—65.
9. Горбунов Н. И. Методы минералогического и микроформологического изучения почв. — М., 1971.
10. Руководство по рентгеновскому исследованию минералов / Ред. В. А. Франк-Каменецкий. — М., 1973. С. 300.
11. Белихмайер Я. А., Стражковская К. К. К вопросу кинетики термического разложения твердого топлива // Изв. ТПИ. Т. 198. 1974. С. 29—33.
12. Клубова Т. Т. Глинистые минералы и их роль в генезисе и аккумуляции нефти. — М., 1973.
13. Шишмина Л. В. Исследование кинетики и механизма термического декарбонилирования некоторых органических кислот: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. — М., 1980.
14. Моделирование процессов катагенеза ОВ и нефтеобразование / Ред. Е. А. Глебовской. — Л., 1984. С. 137.

Представил А. Я. Аарна

Поступила в редакцию
2.02.88

Институт химии нефти
Сибирского отделения
Академии наук СССР
г. Томск

INVESTIGATION OF LAKE SEDIMENT COMPOSITION BY X-RAY DIFFRACTION, ULTIMATE AND THERMOANALYSIS

With a view to investigating the composition of recent lake sediments differing in C_{org} content, sedimentation conditions and initial biota, a set of methods has been used.

A differential approach to studying lake sediments composition enabled us to calculate the value of the effective activation energy of mass loss by their thermal decomposition. It has been shown that at early stages of diagenesis the values of the effective activation energy of mass loss correspond to the process of organic matter (OM) adsorption on clay minerals (sediments of Lake Karachi, alinic (so-called 'алиновы́й') OM type) and the cleavage of chemical bonds (sediments of Lake Kirek, amicaginic (so-called 'амикагиновы́й') OM type).

Under similar experimental conditions, the adsorptive character of bond has been established also for older rocks on an example of Novodmitrovo oil shales, but the chemical type for the Olenek boghead kerogen.

*Academy of Sciences of the USSR,
Siberian Branch,
Institute of Oil Chemistry*